



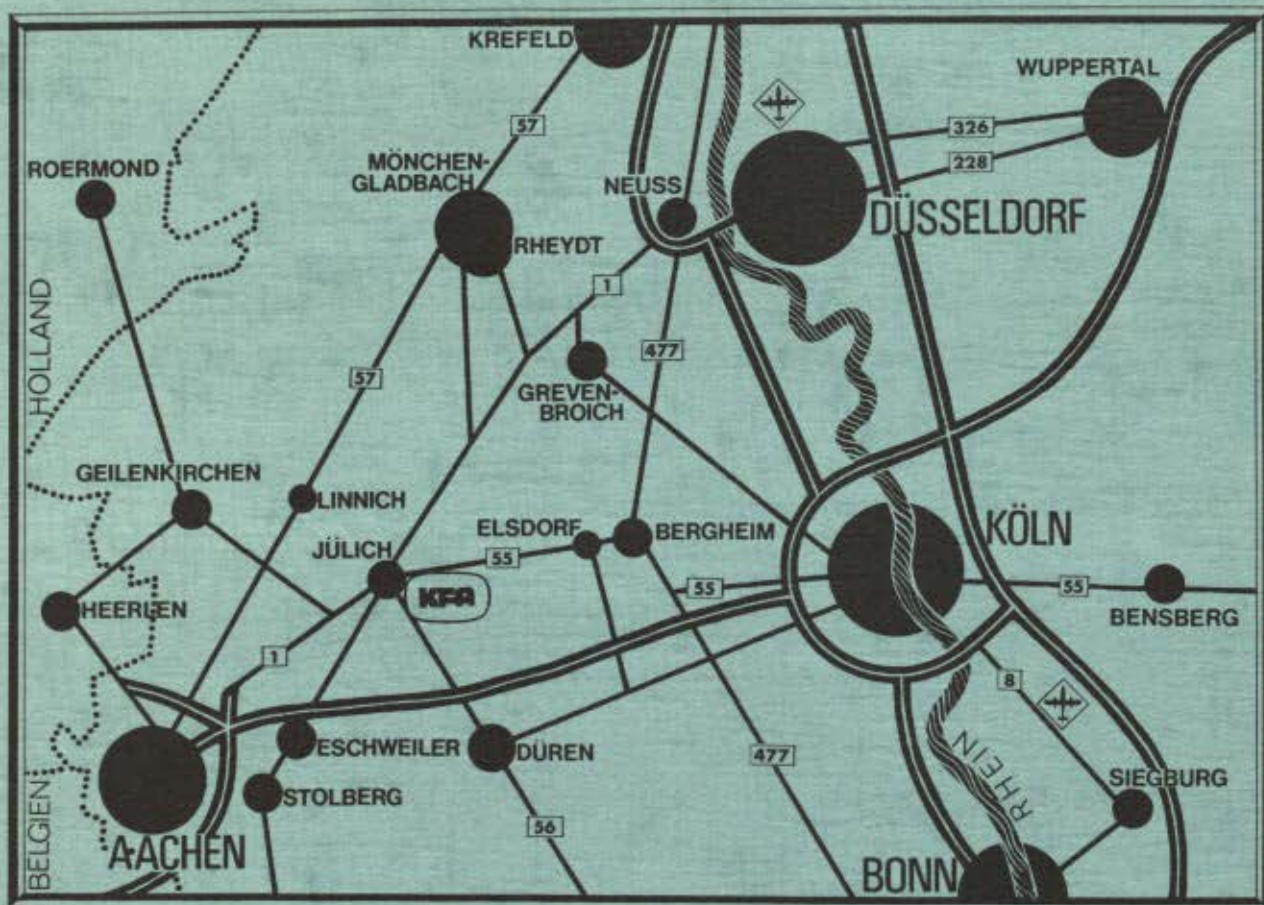
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
GESELLSCHAFT MIT BESCHRÄNKTER HAFTUNG
Institut für Chemische Technologie

**Die Behandlung flüchtiger Radionuklide
in Wiederaufarbeitungsanlagen
für Kernbrennstoffe**

von
R. Böhnert

Jül - 1089 - CT
Juli 1974

Als Manuskript gedruckt



Berichte der Kernforschungsanlage Jülich - Nr. 1089

Institut für Chemische Technologie Jül - 1089 - CT

Dok.: Nuclear Fuel Reprocessing
Fission Product Release
Fission Product Separation
Tritium
Krypton-85
Xenon-133
Off Gas Purification
Radioactive Waste Disposal

Im Tausch zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Die Behandlung flüchtiger Radionuklide in Wiederaufarbeitungsanlagen für Kernbrennstoffe

von
R. Böhnert

DIE BEHANDLUNG FLÜCHTIGER RADIONUKLIDE IN WIEDERAUFARBEITUNGSANLAGEN FÜR KERNBRENNSTOFFE

R. Böhnert +)

Zusammenfassung

Die bei der Nutzung der Kernenergie entstandenen flüchtigen Radionuklide gelangen mit den verbrauchten Brennelementen in die Wiederaufarbeitungsanlage. Hier verflüchtigen sie sich bei der Brennelement-Desintegration, bei der Schwermetall-Auflösung und im Verfahrensschritt zur Verfestigung hochradioaktiver Spaltproduktlösungen in prozeßabhängigen Mengen. Diese Mengen übersteigen zum mindesten lokal die zugelassenen Grenzkonzentrationen und dürfen deswegen nicht unkontrolliert an die Biosphäre abgegeben werden. Die flüchtigen Radionuklide treten als Aerosole, Dämpfe und Gase in Erscheinung und werden am Entstehungsort durch bekannte, überwiegend der konventionellen Gasreinigungstechnik entlehnte Verfahren spezifisch separiert. Durch Einschluß der abgetrennten flüchtigen Radionuklide in gasdichten Behältern nach einer Fixierung durch Adsorption und Absorption in Feststoffen oder Flüssigkeiten können sie nach dem heutigen Stand der Technik sicher endgelagert werden. Es sollten in Zukunft noch Möglichkeiten zur besten Endablagerung untersucht werden.

+)

überarbeiteter Vortrag,

gehalten am 15.12.1973 an der RWTH Aachen

Abstract:

Die wichtigsten flüchtigen Radionuklide werden genannt, ebenso der Ort der Freisetzung und die Freisetzungsraten für Edelgas, Jod und Tritium in einer Wiederaufarbeitungsanlage. Aufgaben und Methoden der Reinigung kontaminierter Abgase werden beschrieben, wobei einzelne Verfahren in Fließbildern dargestellt sind. In einem kurzen Überblick wird die Endlagerung flüchtiger Radionuklide erläutert.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
1. EINLEITUNG	1
2. VERFAHREN DER GASREINIGUNG	5
2.1 Abtrennen der Aerosole aus den Abgasen	6
2.2 Abtrennen kondensierbarer, radioaktiver Dämpfe	7
2.3 Abtrennen der radioaktiven Edelgase aus dem Abgasstrom	10
2.3.1 Edelgasabtrennung unter Einsatz perm- selektiver, nichtporöser Membranen	11
2.3.2 Edelgasabtrennung durch selektive Absorption in Flüssigkeiten	12
2.3.3 Abtrennung der Edelgase durch Adsorption an Feststoffen	14
2.3.4 Abtrennung der Edelgase durch kryogene Destillation	15
3. DIE ENDLAGERUNG FLÜCHTIGER RADIONUKLIDE	15
4. LITERATURVERZEICHNIS	18

1. EINLEITUNG

Die Notwendigkeit, den steigenden Energiebedarf der Erdbevölkerung teilweise durch Kernenergie zu decken, ist heute unbestritten. So beträgt der geschätzte elektrische Leistungsbedarf aus der Kernenergie für die BRD im Jahre 2000 bis zu 160 GWe. Mit der steigenden Anzahl in Betrieb genommener Kernreaktoren wächst nicht nur der Bedarf an Kernbrennstoff, was oft in der Öffentlichkeit diskutiert wird, sondern es steigt auch der Ausstoß an abgebrannten Kernbrennelementen aus diesen Reaktoren. Bei der Kernspaltung entstehen aus den Bruchstücken etwa 300 neue Atomsorten mit unterschiedlicher Häufigkeit. Ein Teil dieser Spaltprodukte verhindert aber durch die Fähigkeit, verstärkt Neutronen zu absorbieren, bei weitem die restlose Ausnutzung der im Kernbrennstoff vorhandenen Spaltisotope, etwa U-235 oder Pu-239. Die dem Kernreaktor entnommenen Brennelemente werden deshalb zum Rückgewinn der noch verbliebenen Spaltisotope sowohl aus Kosten- als auch aus Sicherheitsgründen wieder aufgearbeitet. Verbunden ist damit eine Vielzahl verfahrenstechnischer Aufgaben, die glücklicherweise lösbar sind. Nun wird bei der Kernspaltung die durch den Massendefekt freiwerdende Energie in Form kinetischer Energie den Kernbruchstücken nur zu etwa 80 % mitgeteilt, während der Rest als energiereiche Kernstrahlung in Erscheinung tritt. Die entstandenen Kernbruchstücke sind überwiegend instabil und stellen unterschiedlich langlebige Nuklide dar. Einige dieser Spaltprodukte sind bei Coretemperaturen flüchtig, andere sogar bei Raumtemperaturen. Zu dieser Gruppe der flüchtigen Radionuklide, die unmittelbar durch die Spaltung oder durch einen β -Zerfall eines Isobaren eines Spaltproduktes gebildet wird, kommen noch diejenigen, die durch Neutronenaktivierungsreaktionen gebildet werden. Derartige Aktivierungsreaktionen können sowohl im Kernbrennstoff als auch im Moderator, in den Strukturwerkstoffen und im Kühlmittel zur Bildung flüchtiger Radionuklide führen. Sind diese flüchtigen Radionuklide im Kernbrennstoff oder der Brennelementhülle chemisch gebunden oder gelöst vorhanden, so gelangen sie gemeinsam mit dem erschöpften Brennelement (BE) in die Wiederaufarbeitungsanlage. Abtrennung und Beseitigung der flüchtigen Radionuklide verursachen dabei ca. 10 % der Aufarbeitungskosten für abgebrannten Kernbrennstoff. Welche flüchtigen Radionuklide gelangen nun mit den Brennelementen in eine Wiederaufarbeitungsanlage und welche gelangen davon in den

chemischen Prozeß der Wiederaufarbeitung und um welche Größenordnung der Menge handelt es sich dabei? Tabelle 1 gibt darüber Auskunft.

Es zeigt sich, daß selbst bei Berücksichtigung der Metalloxiddämpfe und Aerosole des HTR-Head-End's nur die flüchtigen Edelgase Kr-85 und Xe-133, das J-129 sowie die Oxide des T, des C-14 und der Ru-Isotope Ru-103 und Ru-106 von Bedeutung sind. Die erst in letzter Zeit abgeschlossenen Abschätzungen über mögliche Umweltbelastungen durch die völlige Freigabe von T, C-14, Kr-85 und J-129 [1, 2, 3, 4] zeigen deutlich, daß bei Gültigkeit der angenommenen Zunahme der Energiegewinnung aus der Kernspaltung wenigstens in den nächsten 30 Jahren keine globale Gefährdung zu erwarten ist. Andererseits kommt es jedoch als Folge der hohen Besiedlungsdichte in der BRD bei vollständiger Emission dieser flüchtigen Radionuklide mit Sicherheit zu einer örtlich unzulässig hohen Radioaktivitätsbelastung der Bevölkerung in Wohnnähe von Wiederaufarbeitungsanlagen. Die aus Wiederaufarbeitungsanlagen herrührende Dosisbelastung der Bevölkerung darf 30 mrem/a nicht übersteigen; dieser Dosiswert kann örtlich durch Kumulation der Radioaktivitäten einzelner Radionuklide schnell erreicht werden. Die meisten flüchtigen Radionuklide werden bei den Prozeßschritten der chemischen Wiederaufarbeitung erschöpfter Reaktorbrennelemente in der Wiederaufarbeitungsanlage freigesetzt. Bei den Brennelementen eines LWR entweichen sie hauptsächlich bei der mechanischen Desintegration, dem "Zerhacken" und beim nachfolgenden Auflösen des Kernbrennstoffes in HNO_3 . Bei den HTR-Brennelementen verflüchtigt sich bereits ein großer Anteil beim pyrochemischen Abbrennen des Graphits vom Kernbrennstoff, im sogenannten Verbrennungs-Head-End. Die verbliebenen flüchtigen Radionuklide entweichen auch hier beim chemischen Auflöseschritt und in den Hochtemperaturstufen der Spaltproduktverfestigung. Die drei Freisetzungsorte im Prozeß der Wiederaufarbeitung sind also: Brennelement-Desintegration, Auflösen der Schwermetallverbindungen (SM) und der Verfestigungsschritt der Spaltproduktlösungen zur Vorbereitung auf deren Endlagerung. Tabelle 2 zeigt die Freisetzung flüchtiger Radionuklide während der beiden erstgenannten Verfahrensschritte, dem Head-End.

Tab. 1: Freisetzung flüchtiger Radionuklide während verschiedener Prozesse der Wiederaufarbeitung von Kernbrennstoffen ^{+))}

Nuklid	Zerfalls- art		prod. A. [Ci/a]	freie Menge	
Radionuklide liegen als reale Gase vor					
Kr-85	S	β	4,8 · 10 ⁷	4,3 · 10 ⁵	l
C-14 ⁺⁺)→CO ₂ ; CO	A	β	2,4 · 10 ⁴	5,4 · 10 ³	g
Xe-133	Z	β,γ	1,9 · 10 ⁴	4,4 · 10 ⁶	l
Rn-219	Z	α	<5,8 · 10 ⁶	<1	l
Rn-220	Z	α	<1,0 · 10 ¹¹	<1	l
Rn-222	Z	α	<5,5 · 10 ⁷	<1	l
Radionuklide liegen als Dämpfe reiner Stoffe oder deren Oxide vor					
H-3 → HTO	S,A	β	4,6 · 10 ⁶	1,8 · 10 ³	l
Cs-137	S	β,γ	3,5 · 10 ⁶	5,2 · 10 ⁴	g
Cs-134	S	γ	1,5 · 10 ⁶	1,2 · 10 ³	g
Ru-106	S	β,γ	8,1 · 10 ⁵	2,4 · 10 ¹	g
Ru-103	Z	β,γ	7,7 · 10 ⁵	2,4 · 10 ¹	g
Bi-212	Z	β,α	1,4 · 10 ³	9,8 · 10 ⁻⁵	g
Tl-208	A	β	5,8 · 10 ²	2,0 · 10 ⁻⁵	g
Se-75	S	β	2,9	2,0 · 10 ⁻⁴	g
I-129	S	β	2,05 · 10 ²	8,1 · 10 ⁴	l
I-131	S	β,γ	1,8 · 10 ³	<10 ¹	l
Radionuklide liegen als Aerosole ⁺⁺⁺⁾ vor; Siedepunkt > 1600 °C					
Pr-144	S	β,γ	6,6 · 10 ⁶	0,8	g
Ce-144	S	β,γ	2,1 · 10 ⁶	6,5 · 10 ²	g
Ce-141	S	β,γ	1,5 · 10 ⁵	5,2	g
Zr-95	S	β,γ	1,4 · 10 ⁵	7,2	g
Nb-95	S	β,γ	5,0 · 10 ⁴	1,3 · 10 ¹	g
La-140	S	β,γ	4,9 · 10 ⁴	0,8	g
Ba-140	S	β,γ	3,9 · 10 ⁴	0,4	g
Sb-125; Ag-110	in geringen Mengen				

S ≙ Spaltprodukt

A ≙ Aktivierungsprodukt

Z ≙ Zerfallsprodukt

^{+))} Basisjahr: 2000; Reaktorleistung 160 GWe;
Leistungsverteilung: LWR : HTR : SR = 2 : 1 : 1

⁺⁺⁾ bei 50 ppm N₂-Verunreinigung im Kernbrennstoff

⁺⁺⁺⁾ Für die radioaktiven Aerosole wurden doppelte Werte nach [7] angenommen

Tab. 2: Freisetzung von Edelgasen, Jod und Tritium [5] im Head-End von Wiederaufarbeitungsanlagen im Gew.-% des Inventars

		Verfahrensschritte				
		Zerkleinern	Mahlen	Verbrennen	Auflösen	
					frei	i. w. Lg.
LWR	Eg	1... 5			95...99	0
	J	~ 1			90	< 5
	T	1...10			1... 2	88...98
HTR UC ₂	Eg		< 1	95 ± 5	< 10	0
	J		< 1	30...50	40...60	< 10
	T		< 1	> 97	< 1	< 2
HTR UO ₂	Eg		< 1	7 ± 5	~ 90	0
	J		< 1	3... 5	75...85	< 10
	T		< 5	10...20	< 2	70...85
SR	Eg	50...90			10...50	0
	J	< 10			85	5
	T	~ 5			~ 1	5...10

Ohne technische Maßnahmen zur Rückhaltung der flüchtigen Radionuklide am Ort ihrer Freisetzung gelangen diese über die Abluftsysteme der Wiederaufarbeitungsanlage in die Atmosphäre und damit auch in die Biosphäre, wo sie je nach ihrem chemischen Verhalten und ihrer Radioaktivität Schäden verursachen können. Besonderes Augenmerk verdienen die Radionuklide Tritium und Radiokohlenstoff, weil sie über die Nahrungskette in den Zellaufbau aller Lebewesen gelangen können.

Die flüchtigen Radionuklide vermischen sich nach ihrer Freisetzung mit dem Gas ihrer Umgebung und müssen deshalb aus diesem abgetrennt werden. Zusammensetzung und Menge des zu reinigenden Abgases werden entscheidend von der Brennstoffart und dem Wiederaufbereitungsverfahren mit seinen verschiedenen Verfahrensstufen beeinflusst.

Grundsätzlich sind drei verschiedene Aufgaben verfahrenstechnisch zu lösen:

1. Die flüchtigen Radionuklide liegen relativ konzen-

triert in einem Gas-Dampf-Gemisch vor. Das ist beim Abgas des Schwermetallauflösers gegeben. Die Volumina betragen ca. $240 \text{ Nm}^3/\text{t SM}$ [6] und enthalten größere Mengen der Edelgase Xe und Kr.

2. Die flüchtigen Radionuklide liegen überwiegend in oxidischer Form als Aerosol oder Dampf in geringen Abgasmengen vor. Das Abgas ist hierbei fast edelgasfrei. Solche Verhältnisse gelten für die Verfestigungsstufe der Spaltproduktlösungen, also für die Kalzinierung und die Verglasung.
3. Die flüchtigen Radionuklide sind verdünnt in einer großen Gasmenge enthalten, etwa in einem CO_2 -CO-Gemisch beim Verbrennungs-HEAD-END für HTR-Brennelemente. Hier beträgt die zu reinigende Gasmenge ca. $12000 \text{ Nm}^3/\text{t SM}$.

2. VERFAHREN DER GASREINIGUNG

Für alle drei Aufgaben wurden in der Vergangenheit Verfahren entwickelt. Dabei konnten nur einige der bewährten Verfahrensstufen von den im Reaktorbau üblichen Verfahren zur Gasreinigung übernommen werden. Es ist nun unzweckmäßig, die verunreinigten Gas-Dampf-Gemische der Verfahrensschritte aus der Wiederaufarbeitung vor ihrer Reinigung über eine Sammelleitung einer zentralen Gasreinigung zuzuführen. Aerosole und leicht flüchtige kondensierbare Dämpfe würden bei Dauerbetrieb zu kaum kontrollierbarer Korrosion und zu Ablagerungsvorgängen in den Rohrleitungen führen. Außerdem würde z. B. der edelgasabtrennenden Stufe unnötig verdünnendes Abgas aus der Verfestigungsanlage zugeführt.

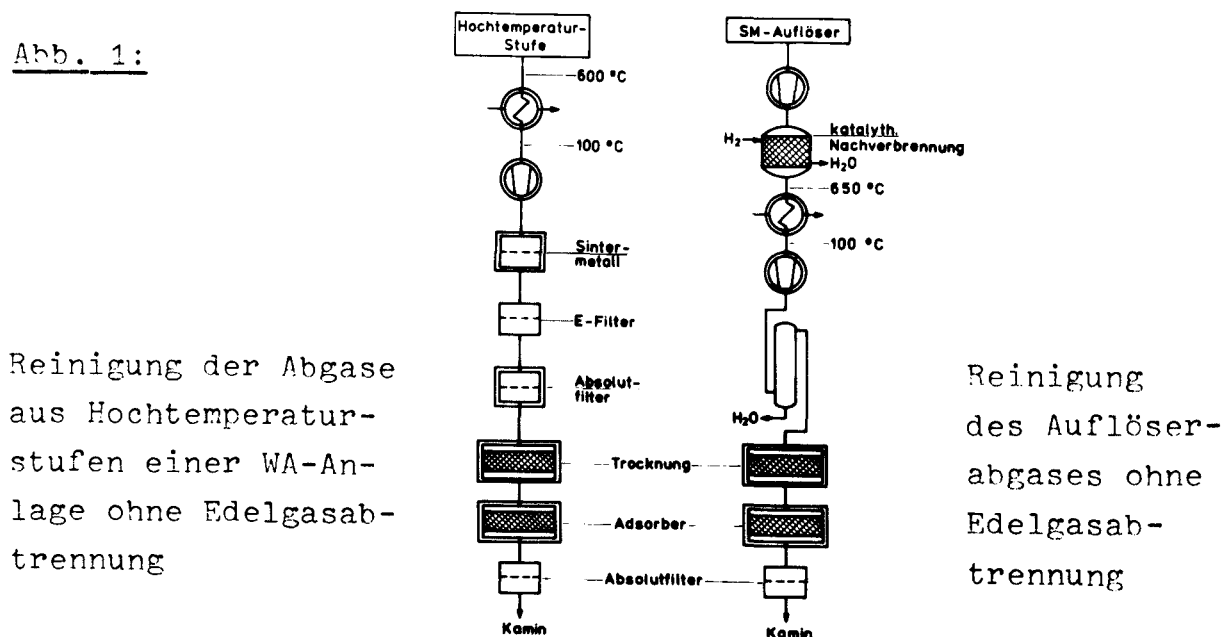
Vielmehr wählt man eine, für jeden Verfahrensschritt spezifische Reinigung der Gase von flüchtigen Radionukliden, bevor man die Abgase vor die Abluftfilter der Wiederaufarbeitungsanlage führt. Die Reinigungsschritte müssen dabei folgendes leisten:

- Entstauben der Abgase und Adsorbieren der Aerosole
- Kondensieren und Adsorbieren der Dämpfe
- Abtrennen der Edelgase.

2.1 Abtrennen der Aerosole aus den Abgasen

Die Abtrennung von Stäuben und Aerosolen aus dem Abgas ist stets der erste Schritt zur Gasreinigung. Aerosole werden im Wiederaufarbeitungsprozeß in den im Hochtemperaturbereich arbeitenden Stufen i. a. in Mengen $<1\%$ des Inventars der betreffenden Nuklide freigesetzt. Hochtemperaturstufen sind die Kalzinierung der Spaltproduktlösungen mit Temperaturen von 800°C sowie die Keramisierung und die Verglasung bei Temperaturen bis 1150°C . Bei den graphithaltigen HTR-Brennelementen kommt noch das Verbrennungs-HEAD-END zur Graphitabscheidung von den Schwermetall-Partikeln mit Verbrennungstemperaturen je nach Verfahren zwischen 750°C und 1100°C dazu. Das Abgas der genannten Hochtemperaturstufen enthält Aerosole der hochsiedenden metallischen Spaltprodukte und ihrer Oxide sowie Aerosole des Hüllenwerkstoffes der Brennelemente in unterschiedlichem Dispersionsgrad. Die Siedetemperatur dieser Nuklide liegt wesentlich über 1000°C . Zur Ausbildung des kolloiddispersen Systems im Abgas kommt es wegen der bereits in fluiddisperser Form im Kernbrennstoff vorliegenden Spaltproduktansammlungen. Das große Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Aerosole bewirkt schon bei geringer Strömungsgeschwindigkeit der Gase ein Übertreten der Aerosole in den Abgasstrom. Bedeutungsvoll in den Aerosolen sind die Spaltprodukte: Nb-95, Zr-95, Ag-110, Ba-140, La-140, Ce-141, Ce-144 und Pr-144. Nach Verlassen der Prozeßstufen passiert das aerosolhaltige Abgas eine mehrstufige Filteranordnung, in der die mitgerissenen Teilchen dem Gasstrom entzogen werden (s. Abb. 1).

Abb. 1:



Die Auswahl der Filter erfolgt dabei wie in der konventionellen Filtertechnik nach dem Beladungsgrad des Abgases an Feststoffen und dem Gaszustand, wobei die Temperatur ein wichtiger Parameter ist. Eine Kombination aus einem Sintermetallfilter, einem Faserstoff- oder Elektrofilter sowie einem Schwebstofffilter entfernt alle Aerosole des Abgases. Die mittleren Porenweiten der unbelegten Filter betragen für das Metallfilter ca. $20\text{ }\mu\text{m}$ und für das Schwebstofffilter ca. $0,002\text{ }\mu\text{m}$. Wegen ihrer hohen spezifischen Oberfläche sind die Aerosole immer oberflächenaktiv. Ihre durch ungesättigte Restvalenzen hervorgerufenen hohen Adsorptionskräfte begünstigen die Bildung einer die Filterung verstärkenden Beschichtung des Filters. Dieser sich im Betrieb bildende Belag, der sogenannte Filterkuchen, verringert die Porenweiten auf ca. $1/10$ des Ausgangswertes. Sintermetallfilter erhöhen wesentlich die Standzeit der nachgeschalteten Filter, denn sie halten die Hauptmenge an staubförmiger Radioaktivität zurück. Es hat sich gezeigt, daß Kunstgriffe der Aerosolfiltration, wie etwa die Koagulation der Aerosole durch Ultraschall oder starke Wechsellmagnetfelder zur Erhöhung ihrer Filtrierbarkeit nicht erforderlich sind. Der konstruktive Aufbau der Filterstrecke berücksichtigt die Unzugänglichkeit der Filter. Er sieht in der Regel die Sintermetallfilter paarig vor, so daß sie wechselnd betrieben und freigeblasen werden können. Das Elektrofilter wird dabei gegenüber einem Schwebstofffilter bevorzugt, weil es kontinuierlich von Abscheidungen gereinigt werden kann. Die Schwebstofffilter bleiben bis zum Durchbruch der Radioaktivität, also ihrer höchstmöglichen Beladung, im Einsatz und werden danach gegen neue Filter ausgetauscht. Die Standzeit eines Schwebstofffilters hängt von der Größe der Filterfläche ab und liegt im Bereich von Wochen.

2.2 Abtrennen kondensierbarer, radioaktiver Dämpfe

Durch Kondensieren können die durch Verdampfen entstandenen molekulardispersen Systeme von Teilchen im Abgas in Systeme mit größeren Teilchen, also in Kolloide überführt werden. Die Teilchen nehmen dann Größen von $0,001\text{ }\mu\text{m}$ bis $0,1\text{ }\mu\text{m}$ an

und umfassen im Mittel bis zu 10^6 Atome. Bei höheren Abgastemperaturen ist ein fließender Übergang zwischen Filtration von Aerosolen und Kondensieren verdampfter, hochsiedender Spaltprodukte oder ihrer chemischen Verbindungen, meist Oxiden, auf den Filtern gegeben. Tritiiertes Wasser, Jod und Ru-tetroxid liegen bereits bei Raumtemperatur als Dampf vor. Die Oxide der Cs-Isotope, besonders Cs-134 und Cs-137 sieden erst bei 685°C . Für weitere wichtige Radionuklide sind die Siedetemperaturen: Tl-208 (500°C), Bi-212 (360°C), Sb-125 (930°C), Se-79 und Se-75 (315°C). (Die Se-Isotope wurden bisher nur bei der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen beobachtet). Alle aufgeführten Radionuklide verflüchtigen sich als Dämpfe und nur bei Prozeßtemperaturen $>300^{\circ}\text{C}$. Die wichtigste thermodynamische Zustandsgröße für das Kondensieren dampfförmiger Radionuklide ist die Temperatur. Sie muß hinreichend niedrig sein, deswegen enthält jede Gasreinigungsstrecke eine Verfahrensstufe, deren Betriebstemperatur unterhalb der Raumtemperatur liegt. Der Aufbau der Gasreinigungsstrecke zur Abscheidung der Dämpfe besteht notwendigerweise aus mehreren aufeinander folgenden Verfahrensschritten:

- Gaskühlen
- wäßrige Gaswäsche
- Gastrocknen
- wahlweise Naßwäsche, z. B. in HNO_3 , oder Trockenwäsche durch Adsorberbetten, oft Tieftemperaturadsorberbetten zur Unterstützung der Kondensation.

Bei der Reinigung des Auflöserabgases tritt zusätzlich zum Gaskühlen eine Stickoxidwaschstufe hinzu. Diese besteht aus einer Oxidation der minderwertigen Stickoxide mit vorhandenem Restsauerstoff im Abgas, das meist aus Leckagen der Verfahrensstufen stammt und einer Wasserwäsche. Bei der Auslegung der Gaskühler und der wäßrigen Gaswäsche z. B. in 0,5 molarer HNO_3 für Auflöserabgas, muß dem hochkorrosiven Verhalten des Abgases durch Wahl besonderer Werkstoffe Rechnung getragen werden. Die Gaskühler sind wiederum paarig vorhanden, um bei kontinuierlichem Betrieb die Entfernung der Kondensate durch Wäsche mit HNO_3 zu ermöglichen.

Beim Gastrocknen ist die richtige Wahl der Trocknungsmittel wichtig. Übliche Trocknungsmittel sind Silikagel, ein Kieselsäuregel mit hoher innerer Oberfläche bis zu $500 \text{ m}^2/\text{g}$ und Molekularsiebzeolithe. Trocknungsbetten sind großtechnisch z. B. zur Trocknung von Hochofenluft bis zu Gasdurchsätzen von $600.000 \text{ Nm}^3/\text{h}$ erprobt. Beide genannten Adsorbereignen sich in hohem Maße zur Adsorption von Wasser und damit auch des Tritiums, das als HTO oder T_2O im Abgas vorliegt. Beide Adsorbentien können je nach relativer Gasfeuchte zwischen 20 und 30 % ihrer Eigenmasse an Wasser binden. Tritium kann in diesem Reinigungsschritt mit einem Dekontaminationsfaktor (DF) von 100 bis 1000 [7] entfernt werden. Das von dem Trocknungsbett aufgenommene Wasser läßt sich bei Temperaturen von ca. 200°C wieder austreiben. Dieses Verhalten wird zur Regeneration der Betten ausgenutzt. Sie werden daher ebenfalls zweifach installiert und wechselseitig betrieben sowie regeneriert. Sowohl Silikagel als auch Molekularsiebe eignen sich jedoch bevorzugt nur als Adsorbens für Wasser.

Der Umsatz des Graphits der HTR-Brennelemente zu CO_2 während der HEAD-END-Stufe der Wiederaufarbeitung hat zur Folge, daß der im Kernreaktor aus C-13 gebildete Radiokohlenstoff C-14 in das Abgas übertritt und nur noch durch teure physikalische Trennmethoden aus diesem entfernt werden kann. Dasselbe gilt auch für den aus N-14-Verunreinigungen und O-17 Anteilen des oxidischen Kernbrenn- und -brutstoff gebildeten Radiokohlenstoffes der LWR- und SR-Brennelemente sowie bei der Wiederaufarbeitung nitridischer Kernbrennstoffe. Spätestens in der Verfestigungsstufe der Spaltproduktlösung tritt die Bildung von CO_2 auf. Die vollständige Rückhaltung dieser CO_2 -Anteile etwa durch Absorption ist jedoch nur bei geringen Mengen technisch sinnvoll.

Die nach der Trocknungsstufe noch im Abgas verbliebenen Dämpfe, insbesondere von J-Isotopen, RuO_4 , Spuren von Cs- und Se-Verbindungen sowie Zerfallsprodukte der Rn-Isotope werden durch die sich anschließende adsorptive Gaswäsche dem Abgas entnommen. Das geschieht während des Durchleitens des Gases durch verdünnte HNO_3 oder durch mit oberflächenaktivem Granulat (z. B. Aktivkohle, aktiviertem Al_2O_3 u. a.)

gefüllte Tiefbettfilter. Die Bedeutung dieser Adsorptionsstufe soll am Beispiel des Rutheniums erläutert werden: Ein AVR-Brennelement enthält 90 d nach der Entnahme aus dem Kernreaktor bei einem Abbrand von 15 % fima eine Ru- β -Radioaktivität von ca. 2 Ci. Bei Umsatz der Kohlenstoffanteile eines AVR-Brennelementes zu CO₂ im HEAD-END-Prozeß der Wiederaufarbeitungsanlage ergibt sich für das gebildete Abgas eine Ru- β -Aktivität von 5,6 Ci/Nm³ Abgas. Zur Einhaltung der z. Z. zugelassenen Radioaktivität von 0,2 nCi/Nm³ ist demnach ein Dekontaminationsfaktor (DF) von $DF = 2,8 \cdot 10^{10}$ erforderlich. Heute realisiert sind jedoch erst Dekontaminationsfaktoren von ca. 10^4 . Diese relativ geringe Reinigungswirkung für Ru führt dazu, daß z. B. 1 kg A-Kohle je AVR-Brennelement zur Adsorption des gesamten Ru-Inventars eines AVR-Brennelementes nötig ist. Für einen HTR-Kernreaktor mit 1000 MWe-Leistung ergibt sich daraus ein jährlicher Aktivkohlebedarf von ca. 720 t. Nimmt man optimistisch an, daß sich nur 1 % des Ru verflüchtigt, so führt das bei 50.000 MWe Reaktorleistung, wie sie z. B. für HTR's zur Jahrhundertwende angenommen wird, auf ca. 360 t A-Kohlebedarf zur Rückhaltung von Ru pro Jahr. Auch die Adsorption an dem besten bisher erprobten Adsorbens, einem eisenbeschichteten, siliziumhaltigen Ziegelstein (COSIB) führt noch auf ca. 12 t Adsorber pro Jahr für dieselbe Aufgabe. Hier ist also noch Forschung und Entwicklung nötig, evtl. auch in Richtung chemischer Überführung des Rutheniums in besser adsorbierbare Substanzen. Das Beispiel zeigt außerdem, daß grundsätzlich regenerierbare Adsorber zu bevorzugen sind, um die Menge des radioaktiven Sekundärabfalles klein zu halten.

Mit Ausnahme der Edelgase sind aus dem Abgas nunmehr alle flüchtigen Radionuklide soweit entfernt, daß bei Abgabe an die Biosphäre die zulässigen Grenzkonzentrationen eingehalten, oder sogar erheblich unterschritten werden können.

2.3 Abtrennen der radioaktiven Edelgase aus dem Abgasstrom

Nach der geschilderten Vorbehandlung verbleiben im Abgas jetzt noch die radioaktiven Edelgase. Eine Abtrennung der Edelgasisotope Kr-85 und Xe-133 ist auf chemischem Wege

infolge ihres Reaktionsunvermögens praktisch ausgeschlossen. Deshalb muß man ausschließlich auf physikalische Methoden zurückgreifen. Zwar wurde in Laborversuchen gezeigt, daß eine Reihe grundsätzlich möglicher Abtrennverfahren für diese Edelgase existiert, [8] wie etwa:

- der selektive Einschluß der radioaktiven Edelgase in Festkörperporen z. B. als Clathrate und Kryptonate (Clathrat $\hat{=}$ Einschlußverbindung in Kristallhöhlräumen, z. B. Hydrochinon, Kryptonat $\hat{=}$ Zwangsdotierung)
- die chemische Abtrennung als Edelgas-Fluor-Verbindungen
- oder die Thermodiffusion,

alle drei Methoden sind jedoch technisch unbrauchbar, da sie zu hohen Kosten und großen Abfallmengen und damit auch zu einem Lagerproblem führen. Für die Abtrennung der Edelgase aus den entsprechenden Gasgemischen eignen sich vielmehr folgende Verfahren:

- a) Durchtritt durch permselektive Membrane,
- b) selektive Absorption in Lösungsmitteln,
- c) Adsorption an Feststoffen, und
- d) die kryogene Destillation

Diese Verfahren eignen sich sowohl zur Edelgasabtrennung aus Abgasen der HEAD-END-Stufe als auch aus Hochtemperaturstufen zur Vorbereitung der Spaltprodukte auf ihre Endablagerung. Sie nutzen verschiedene physikalische Phänomene aus und sind aus Kostengründen oft abgasspezifisch. Die Verfahren trennen meist Xe und Kr gemeinsam ab. Durch nachfolgende Verflüssigung des Gemisches und fraktionierte Destillation können Kr und Xe gegebenenfalls voneinander getrennt werden.

2.3.1 Edelgasabtrennung unter Einsatz permselektiver nichtporöser Membranen

Es lassen sich Membranen herstellen, die für verschiedene Gase verschiedene Permeabilitäten aufweisen, also permselektiv sind. Bei vorhandenem Druckgefälle ergeben sich unterschiedliche Durchtrittsgeschwindigkeiten. Dabei steigt

die pro Zeiteinheit durch die Membran tretende Masse des abzutrennenden Gases proportional mit dem Produkt von Löslichkeit und Diffusionskoeffizient an. Durch Kaskadenanordnung lassen sich nach diesem Trennprinzip hohe Trennwirkungen erzielen. Die ca. 3 μm dicken Membranen aus Silikongummi sind bis 10^8 R Strahlung belastbar. Sie sind im Betrieb gestützt. Wegen der hohen Betriebs- und Investitionskosten ist dieses Verfahren auf geringe Abgasmengen bei hoher Spalteredelgaskonzentration beschränkt. Solche Verhältnisse liegen im Abgas des Auflösers vor. Die Abb. 2 zeigt ein Verfahrensschema einer Membrankaskade.

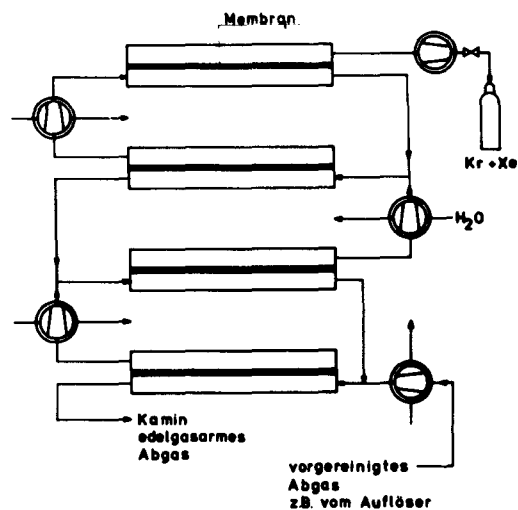


Abb. 2: Edelgasabtrennen mittels permselektiver Membrankaskade

2.3.2 Edelgasabtrennung durch selektive Absorption in Flüssigkeiten

Für größere Abgasmengen ist die selektive Absorption der Edelgase in speziellen Flüssigkeiten, meist organischen, wesentlich vorteilhafter. Zur Erhöhung der Gaslöslichkeit dieser Flüssigkeiten werden die Absorptionsstufen oft bei niedriger Temperatur und erhöhtem Druck betrieben.

Zur Abtrennung der Edelgase Xe und Kr eignen sich besonders Freone, wie Frigen 12 (CF_2Cl_2) oder Frigen 13 (CF_3Cl) [9]. Verfahren, welche die Löslichkeit der Spalteredelgase in Kerosin oder Tetrachlorkohlenstoff nutzen, sind großtechnisch

wegen der Feuergefährlichkeit der Lösungsmittel weniger interessant. Im Freon-Prozeß werden die Edelgase bei hohem Druck und niedriger Temperatur im Lösungsmittel gelöst und bei niedrigem Druck und hoher Temperatur in einer weiteren Verfahrensstufe wieder ausgetrieben. Die Edelgas-Abtrennung des in Abb. 3 dargestellten Prozesses gelingt zu mehr als 99 %.

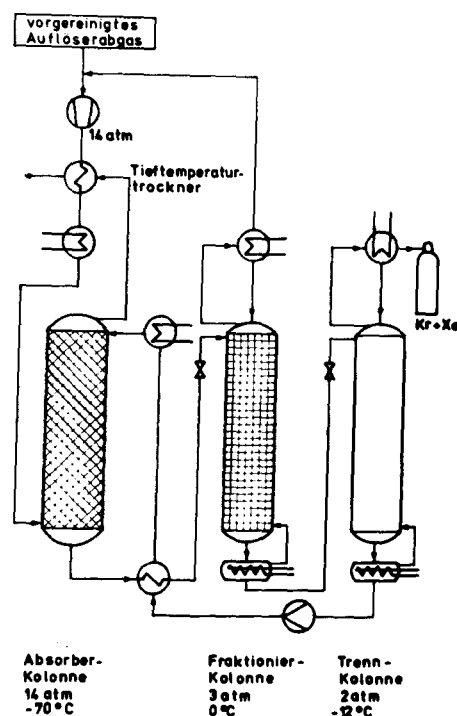


Abb. 3: Edelgasabtrennen mittels Absorption in Flüssigkeiten

Zur Edelgasabtrennung aus dem überwiegend CO_2 -haltigen Verbrennungsabgas der HTR-Brennelemente wurde in der KFA Jülich ein einfaches Verfahren entwickelt [10], das als Absorptionsmittel flüssiges CO_2 benutzt, Abb. 4. Das vorgereinigte Abgas wird katalytisch zur Beseitigung evtl. vorhandener O_2 - und CO -Reste nachverbrannt. Danach wird das Gas unter Druck zwischen 65 und 70 atü bei Raumtemperatur verflüssigt, wobei die Edelgase und damit auch Kr in Lösung gehen. In einer Füllkörperkolonne wird das verflüssigte Gas mit reinem flüssigem CO_2 gewaschen und die edelgashaltige Fraktion anschließend rektifiziert, so daß schließlich eine ca. 10 % Kr-haltige Fraktion zur Endlagerung gewonnen wird. Stickstoffhaltiges Verbrennungsabgas erfordert ein Absenken der Waschtemperatur auf mindestens -30°C ; da sonst die Löslichkeit des Stickstoffs im flüssigen CO_2 zu hoch ist.

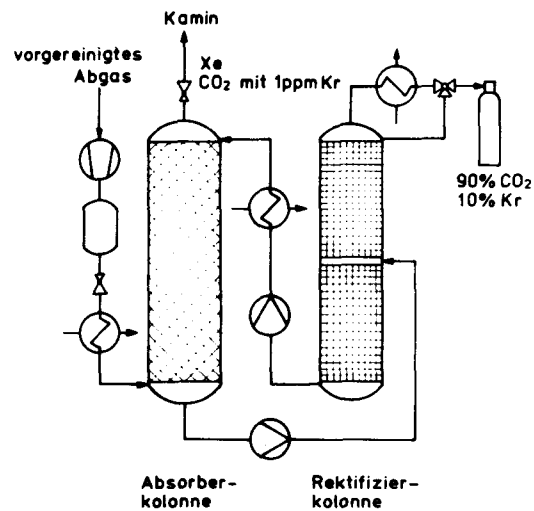


Abb. 4: Edelgasabtrennen aus dem Abgas der Graphitverbrennung des HTR-Head-Ends

2.3.3 Abtrennung der Edelgase durch Adsorption an Feststoffen

Die Adsorption an Feststoffen in einem doppelt ausgeführten Tiefbett bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und -190°C gilt als das technisch einfachste Verfahren. Es ist leider nicht das billigste. Das vorgereinigte O_2 -freie Abgas passiert eine mit Aktivkohlegranulat, Silikagel oder Molekularsieben gefüllte Schüttschicht bis zum Edelgasdurchbruch. Danach wird zur Durchführung einer kontinuierlichen Abtrennung auf das zweite Bett umgeschaltet, während das erste, nun mit Kr und Xe beladene, bei Temperaturen bis 200°C regeneriert wird. Die dabei konzentriert flüchtigen Edelgase werden aufgefangen und in Lagerbehälter abgefüllt. Eine Tiefkühlung der Tiefbetten verringert zwar wesentlich ihre Dimensionen, führt jedoch gleichzeitig zu hohen Bau- und Betriebskosten einer solchen Anlage. Das Verfahren der Adsorption von Edelgasen an Feststoffen eignet sich hauptsächlich für vorgereinigtes Auflöserabgas wegen der hier anfallenden geringeren Abgasmengen. Bevorzugtes Adsorptionsmittel ist Aktivkohle.

2.3.4 Abtrennung der Edelgase durch kryogene Destillation

Bei der kryogenen Destillation [11] nach Abb. 5 werden die verschiedenen Siedepunkte der Abgaskomponenten ausgenutzt. Das vorgereinigte Abgas wird unter Verwenden flüssigen Stickstoffs auf Temperaturen kleiner als -160°C abgekühlt. Dadurch werden die Siedepunkte von Kr mit -153°C und Xe mit -107°C unterschritten und beide Gase somit verflüssigt. Durch fraktionierte Destillation werden anschließend die Edelgase vom Trägerrest, der im wesentlichen aus Stickstoff besteht, abgetrennt. Dieses einfache Verfahren ist das kostengünstigste von allen bisher genannten. Es liefert Dekontaminationsfaktoren zwischen 10 und 100 aus allen Abgasen einer Wiederaufarbeitungsanlage mit Ausnahme der Verbrennungsabgase aus der Wiederaufarbeitung von HTR-Brennelementen, da das CO_2 bei den Arbeitstemperaturen in fester Form vorliegt. Es gilt als das Verfahren mit der größten Anwendungsbreite.

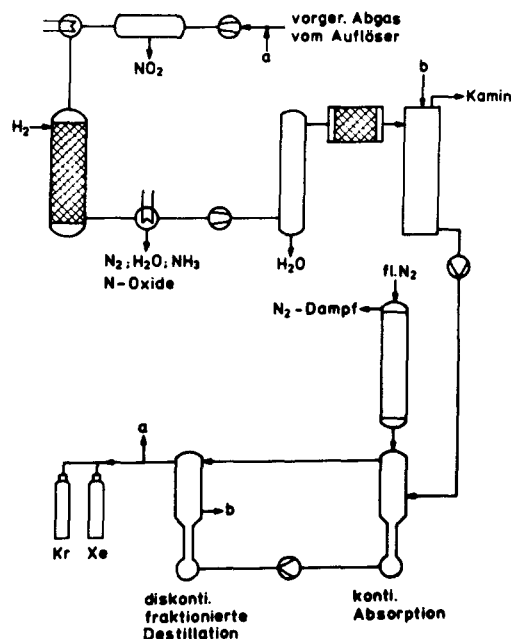


Abb. 5: Edelgasabtrennen mittels Tieftemperaturdestillation

3. DIE ENDLAGERUNG FLÜCHTIGER RADIONUKLIDE

Die Separation der flüchtigen Radionuklide ist nun vollständig durchgeführt, die Radionuklide liegen gebunden in festem, flüssigem oder gasförmigem Zustand vor. Das Hauptziel, nämlich der

Abschluß der flüchtigen Radionuklide aus der Biosphäre wird entsprechend der Abfallarten verschieden erreicht. Der Feststoff-Abfall, wie Filter, Adsorberfüllungen u. a. kann natürlich nicht durch Verbrennen im Volumen reduziert werden, sondern nur durch Paketieren in belüfteten Boxen. In Einzelfällen gelingt die Volumenreduktion bis auf $1/8$ des Ausgangsvolumens. Zur sicheren Bindung der Radionuklide werden die Adsorberstoffe nach Möglichkeit selbst eingebunden, z. B. in Bitumen. Der in Fässern verpackte Feststoff-Abfall kann anschließend je nach Zerfallswärme zwischengelagert oder aber direkt zur Endablagerung, z. B. in geeignete Stollen oder Kavernen von trockenen Salzstöcken, abgegeben werden. Wegen der temperaturabhängigen Dampfdrücke einiger niedrigsiedender flüchtiger Radionuklide, wie etwa des Jods, Rutheniums und tritierten Wassers ist in großen Tiefen, bedingt durch die Geowärme, eine erneute Verflüchtigung zu erwarten, so daß die Permeation der genannten Stoffe zur Bewetterung der Lagerstätte, die eine Verbindung zur Biosphäre darstellt, abgeschätzt werden muß. In Flüssigkeiten adsorbierte flüchtige Radionuklide müssen wie wärmeentwickelnde hochradioaktive Abfallösungen behandelt werden. Zunächst werden die Flüssigkeiten zum weiteren Abklingen der Radioaktivität zwischengelagert. In den USA z. B. längstens 5 Jahre. Die zur Zwischenlagerung benutzte Tank-in-Tank-Technik erfordert kontrollierte Kühlung und Rührung um etwaige örtliche Siedeverzüge durch abgesetzte Niederschläge zu verhindern. Eine spätere Überführung in Feststoffe durch Kalzinierung oder Keramisierung scheidet wegen der notwendigen Verfahrensschritte im Hochtemperaturbereich aus verständlichen Gründen aus. Vielmehr werden die wäßrigen Lösungen neutralisiert und mit saugfähigen Materialien wie Zement, Gips, Kieselgur u. ä. verfestigt, wobei die adsorbierten flüchtigen Radionuklide mit eingebunden werden. Das üblicherweise angewandte Verfahren der Einrührung des Flüssig-"Waste" in heißes Bitumen kann nur für den speziellen Fall hochsiedender flüchtiger Radionuklide angewandt werden, was hier nicht zutrifft. Am einfachsten erscheint die Handhabung der abgetrennten radioaktiven Edelgase. Sie werden auf Stahlflaschen abgefüllt. Wählt man z. B. Behälterdrücke von 100 bar für Kr und 200 bar für Xe, so ergeben sich für die BRD im Jahre 2000 ca. 90 Flaschen zu je 50 l für Kr und

270 für Xe, wobei erwartet wird, daß es sogar gelingt, Xe technisch rein zu gewinnen, um es für industrielle Zwecke einsetzen zu können. Krypton erfordert eine kontrollierte Lagerzeit von etwa 150 Jahren. Alternativ wurde die Möglichkeit der Ablagerung des Kr in der stillen Tiefsee vorgeschlagen [12] . Kr würde unter dem hohen Druck der Tiefsee Hydrate bilden und örtlich weitgehend fixiert bleiben.

4. LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Böhnert, R., Zu erwartende Tritiumverunreinigung
 Bonka, H. durch Kernreaktoren in der Luft und im
 Wasser bei homogener Verteilung bis zum
 Jahr 2000;
 JÜL-763-RG, 1970
- [2] Bonka, H. Umweltbelastung durch in Hochtemperatur-
 et al. reaktoren entstandenen Kohlenstoff-14;
 Kerntechnik 15 (1973), Nr. 7, 297
- [3] Bonka, H. Die globale Umweltverschmutzung durch
 in Kernreaktoren erzeugtes Tritium und
 Krypton-85 in der Zukunft;
 ISU, 2. Jahrg. 1/1972, 99
- [4] Bonka, H., Abschätzung der zukünftigen Umweltbe-
 Brüssermann, K. lastung in der BRD durch radioaktives
 Jod;
 Deutsches Atomforum e. V. (DAtF),
 Reaktortagung 1973
- [5] Beaujean, H. Gaseous Radioactive Emissions from
 et al. Reprocessing Plants and their Possible
 Reduction;
 IAEA/SM-172/17, May 1973
- [6] Bohnenstingl, J. Spaltedelgasabtrennung aus dem Auf-
 löserabgas;
 KFA-ICT, Jahrestätigkeitsbericht 1971/72
- [7] Beaujean, H. Reinigung der Verbrennungsabgase bei
 et al. der Wiederaufarbeitung von HTR-Brenn-
 elementen;
 JÜL-925-CT, Febr. 1973

- [8] Guber, W. Abtrennung, Behandlung und Lagerung
 et al. von Spaltedelgasen aus kerntechnischen
 Anlagen;
 KFK-1789, April 1973
- [9] Merriman, J. R. Concentration and Collection of Krypton
 et al. and Xenon by Selective Adsorption in
 Fluorcarbon Solvents;
 Treatment of Airborne Radioactive
 Wastes, 1968, Vienna
- [10] Beaujean, H. Behandlung gasförmiger und flüssiger
 et al. hochradioaktiver Abfallprodukte aus
 der Wiederaufarbeitung von HTGR-Brenn-
 elementen;
 Deutsches Atomforum e. V. (DAtF),
 Reaktortagung 1972, Hamburg
- [11] Offutt, G. F., Rar Gas Recovery Facility at the Idaho
 Bendixsen, C. L. Chemical Processing Plant;
 IN-1221 (1969)
- [12] Laser, M. Off-Gas Treatment and Krypton Disposal
 et al. in HTGR-Fuel Element Reprocessing;
 Symposium on the Management of Radio-
 active Wastes from Fuel Reprocessing,
 Paris, 27.4. - 1.12.1972